

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-109613

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/038
G03F 7/039
H01L 21/027
// C08L101/00

(21)Application number : 09-281078

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 30.09.1997

(72)Inventor : OTA YOSHIHISA
MATSUDA DAIICHI
ISAMOTO YOSHITSUGU

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive or negative radiation sensitive resin compsn. useful as a chemical amplification resist which ensures especially low edge roughness in a fine pattern of $\leq 0.2 \mu\text{m}$ and has high sensitivity and high resolution.

SOLUTION: The positive radiation sensitive resin compsn. contains a fullerene deriv. soluble in a solvent for a resist, a radiation sensitive acid generating agent and an acid dissociable group-contg. resin or an alkali-soluble resin and an alkali solubility controlling agent. The negative radiation sensitive resin compsn. contains the fullerene deriv., the radiation sensitive acid generating agent, an alkali-soluble resin and a compd. capable of crosslinking the alkali-soluble resin in the presence of an acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3521710

[Date of registration] 20.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-109613

(43) 公開日 平成11年(1999)4月23日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	F I	
G 03 F 7/004	5 0 3	G 03 F 7/004	5 0 3 A
	5 0 1		5 0 1
	5 1 5		5 1 5
7/038	6 0 1	7/038	6 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-281078	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成9年(1997)9月30日	(72) 発明者	大田 芳久 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	松田 大一 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	勇元 喜次 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 福沢 俊明

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 0.2 μm以下の微細パターンにおいて、特にエッジラフネスが小さく、しかも高感度かつ高解像度な化学增幅型レジストとして有用なポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A) レジスト用溶剤に可溶なフラー・レン誘導体、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C) (イ) 酸解離性基含有樹脂、または(D) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有し、ネガ型感放射線性樹脂組成物は、前記(A)成分、前記(B)成分、(D)アルカリ可溶性樹脂、および(E)酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) レジスト用溶剤に可溶なフラーレン誘導体、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C)
(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または(D) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】(A) レジスト用溶剤に可溶なフラーレン誘導体、(B) 感放射線性酸発生剤、(D) アルカリ可溶性樹脂、および(E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト用溶剤に可溶なフラーレン誘導体を含有し、遠紫外線、X線、荷電粒子線等の各種の放射線を用いる微細加工に有用な化学增幅型レジストとして好適なポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、線幅0.2μm以下の微細加工を再現性よく行なうことの可能な技術が必要とされている。そのため、微細加工に用いられるレジストにおいても、線幅0.2μm以下のバターンを高精度に形成することが必要である。そのため、従来の近紫外線（波長300～400nm）に代えて、波長300nm以下の放射線、例えば、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、Kr8エキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）等に代表される遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等の利用が検討されている。ところで、例えば遠紫外線に適したレジストとして、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を生成する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた化学增幅型レジストが用いられており、現在この化学增幅型レジストの改良が鋭意進められ、その例として、t-ブチル基あるいはt-ブトキシカルボニル基で保護された樹脂（特公平2-27660号公報参照）、ケタール基で保護された樹脂（特開平7-140666号公報参照）、アセタール基で保護された樹脂（特開平2-161436号公報、特開平5-249682号公報参照）等の樹脂成分を用いたレジストなど、化学增幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。しかしながら、これらの従来の化学增幅型レジストについても、前記線幅0.2μm以下の微細加工に際して、バターンの据と基板との稜線における凹凸

（以下、「エッジラフネス」という。）を改善することが将来的に大きな問題となることが指摘されている。そのため、優れたリソグラフィ性能（高感度、高解像度等）を備えつつ、エッジラフネスが小さい化学增幅型レジストの開発が強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来技術における前記状況に鑑み、0.2μm以下の微細バターンにおいて、特にエッジラフネスが小さく、しかも高感度かつ高解像度な化学增幅型レジストとして有用なポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、第1に、(A) レジスト用溶剤に可溶なフラーレン誘導体、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C)
(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または(D) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物、によって達成される。

【0005】本発明によると、前記課題は、第2に、
(A) レジスト用溶剤に可溶なフラーレン誘導体、
(B) 感放射線性酸発生剤、(D) アルカリ可溶性樹脂、および(E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物、によって達成される。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。

【フラーレン誘導体】

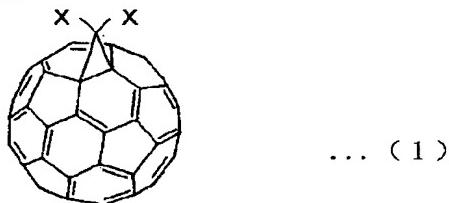
第1発明（成分(A)）および第2発明（成分(A)）において使用されるレジスト用溶剤に可溶なフラーレン誘導体は、分子式が、例えば、C60、C70、C76、C78、C82、C84、C90、C96等で表されるフラーレンに、該フラーレンをレジスト用溶剤に可溶性とするための種々の修飾基を導入した誘導体（以下、「可溶性フラーレン誘導体」という。）からなる。前記修飾基を導入する前のフラーレンは、トルエン、キシレン、o-ジクロロベンゼン等の（ハロゲン化）芳香族炭化水素系溶剤に可溶であるが、該（ハロゲン化）芳香族炭化水素系溶剤では、レジストを基板に塗布する際に塗布むらを生じたり、あるいは生体毒性の点で問題があり、実用性に欠けるとともに、フラーレンは化学增幅型レジストに使用される樹脂成分等との親和性に乏しく、フラーレンを他の構成成分と共に該（ハロゲン化）芳香族炭化水素系溶剤に溶解したレジストでは、高品質のレジストバターンを形成することが困難である。本発明における「レジスト用溶剤」としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類等の、従来から化学增幅型レジストに使用されている含

酸素有機溶剤が好ましい。但し、可溶性フラーレン誘導体は、前記含酸素有機溶剤以外の有機溶剤、例えば、前記(ハロゲン化)芳香族炭化水素系溶剤にも可溶であり、本発明における「レジスト用溶剤」とは、含酸素有機溶剤以外の有機溶剤を排除するものではない。

【0007】本発明における可溶性フラーレン誘導体の具体例としては、前記フラーレンのジ(アルコキシカルボニル)メチレン付加体(以下、「フラーレン誘導体(I)」といふ。)、前記フラーレンにアジド化合物を付加させたアザ付加体(以下、「フラーレン誘導体(II)」といふ。)等を挙げることができる。以下、これらのフラーレン誘導体について説明する。フラーレン誘導体(I)は、一般的に下記式(1)で表すことができる。

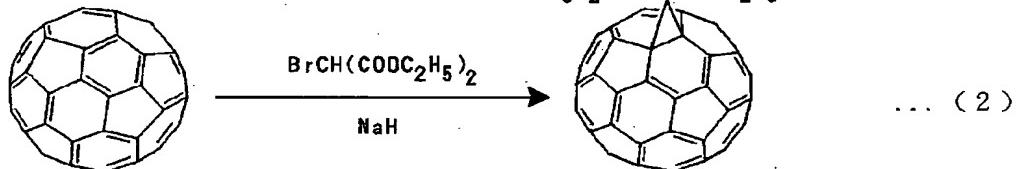
【0008】

【化1】



【0009】(式(1)において、Xはアルコキシカルボニル基を示す。)

式(1)において、Xのアルコキシカルボニル基中のア*



【0012】また、式(2)の反応では、水素化ナトリウムに代えて、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンを用いることもできる。次に、フラーレン誘導体(II)は、一般的に下記式(3)または式(4)で表すことができる。

【0013】

【化3】



【0014】

【化4】

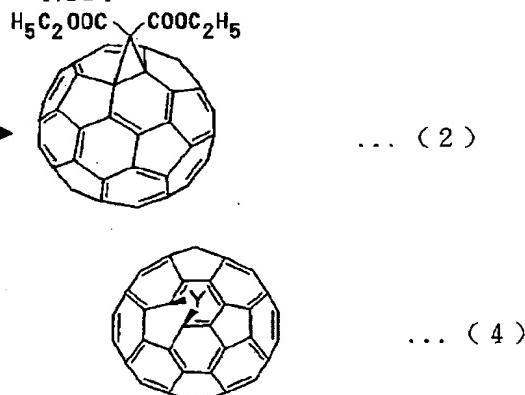
(3)
4

* ルコキシリル基としては、炭素数1~12の基が好ましく、その例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、i-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロヘキシリルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシリル基は、ジ(アルコキシカルボニル)メチレン基中に2種存在することもできる。式(1)におけるジ(アルコキシカルボニル)メチレン基としては、ジ(メトキシカルボニル)メチレン基、ジ(エトキシカルボニル)メチレン基、ジ(n-ブロボキシカルボニル)メチレン基、ジ(i-ブロボキシカルボニル)メチレン基、ジ(t-ブトキシカルボニル)メチレン基等が好ましい。

【0010】フラーレン誘導体(I)は、例えば、Xがエトキシカルボニル基である場合、例えば、フラーレンC60、プロモマロン酸ジエチルおよび水素化ナトリウムを、トルエンに溶解して、室温で6時間反応させることにより合成することができる。この反応は、下記式(2)で表すことができる。

【0011】

【化2】



40 【0015】(式(3)および式(4)において、Yはアジド化合物に由来する基を示す。)

フラーレン誘導体(II)の合成に使用されるアジド化合物としては、例えば、アルコキシリルアジド、アルコキシリルの炭素数が1~12のアルコキシカルボニルアジド、アルコキシリルの炭素数2~12の1-アザ(ボリ)オキサアルカン、炭素数6~24のアリールアジド、炭素数7~24のアラルキルアジド等を挙げることができる。また、前記アジド化合物は、例えば、アルコキシリル基、カルボキシリル基、アルコキシカルボニル基等の置換基を適宜の位置に

有することができる。

【0016】これらのアシド化合物のうち、前記アルコキシカルボニルアシドとしては、例えば、メトキシカルボニルアシド、エトキシカルボニルアシド、n-ブロポキシカルボニルアシド、i-ブロポキシカルボニルアシド、n-ブトキシカルボニルアシド、i-ブトキシカルボニルアシド、sec-ブトキシカルボニルアシド、t-ブトキシカルボニルアシド、n-ベンチルオキシカルボニルアシド、n-ヘキシルオキシカルボニルアシド、n-ヘプチルオキシカルボニルアシド、n-オクチルオキシカルボニルアシド、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアシド、n-ノニルオキシカルボニルアシド、n-デシルオキシカルボニルアシド、n-ウンデシルオキシカルボニルアシド等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニルメチルアシドとしては、例えば、メトキシカルボニルメチルアシド、エトキシカルボニルメチルアシド、n-ブロポキシカルボニルメチルアシド、i-ブロポキシカルボニルメチルアシド、n-ブトキシカルボニルメチルアシド、sec-ブトキシカルボニルメチルアシド、t-ブトキシカルボニルメチルアシド、n-ベンチルオキシカルボニルメチルアシド、n-ヘキシルオキシカルボニルメチルアシド、n-ヘプチルオキシカルボニルメチルアシド、n-オクチルオキシカルボニルメチルアシド、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチルアシド、n-ノニルオキシカルボニルメチルアシド、n-デシルオキシカルボニルメチルアシド、n-ウンデシルオキシカルボニルメチルアシド、n-ドデシルオキシカルボニルメチルアシド等を挙げることができる。また、前記1-アザ(ボリ)オキサアルカンとしては、例えば、1-アザ-3-オキサブタン、1-アザ-3、6-ジオキサヘブタン、1-アザ-3、6、9-トリオキサデカン、1-アザ-4-オキサベンタン、1-アザ-4、8-ジオキサン、1-アザ-4、8、12-トリオキサトリデカン等を挙げることができる。

〔0017〕また、前記アリールアジドとしては、例えば、フェニルアジド、*o*-メチルフェニルアジド、*m*-メチルフェニルアジド、*p*-メチルフェニルアジド、1-ナフチルアジド、*p*-メトキシフェニルアジド、*p*-エトキシフェニルアジド、4-アジド安息香酸、4-アジド安息香酸メチル、4-アジド安息香酸エチル等を挙げることができる。また、前記アラルキルアジドとしては、例えば、ベンジルアジド、フェネチルアジド、*p*-メトキシベンジルアジド、*p*-エトキシベンジルアジド、*p*-カルボキシベンジルアジド、*p*-メトキシカルボニルベンジルアジド、*p*-エトキシカルボニルベンジルアジド等を挙げができる。これらのアジド化合物のうち、メトキシカルボニルアジド、エトキシカルボニルアジド、*t*-ブロトキシカルボニルアジド、メトキシ

カルボニルメチルアジド、エトキシカルボニルメチルアジド、1-アジド-3, 6, 9-トリオキソデカン、4-アジド安息香酸、p-メトキシベンジルアジド等が好みしい。

【0018】アジド化合物は、フラーレンと容易に反応することが知られており、この反応により、アザフレロイドやフラーレン-アジリジンが生成されるが、本発明においては、その何れの化合物でも使用することができる。フラーレン誘導体(II)は、例えばアザカルボン酸

10 メチルメタノフラーレンあるいはアザカルボン酸メチルフレロイドの場合、例えば、フラーレンC60をo-ジクロロベンゼンに溶解し、この溶液にアザカルボン酸メチルのo-ジクロロベンゼン溶液を加えて、還流させることにより合成することができる。第1発明および第2発明において、可溶性フラーレン誘導体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0019】感放射線性酸発生剤

20 第1発明(成分(B))および第2発明(成分(B))において使用される感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」という。)は、露光により酸を発生する化合物からなる。このような酸発生剤としては、①オニウム塩化合物、②スルホンイミド化合物、③ハロゲン含有化合物、④スルホン化合物、⑤スルホン酸エステル化合物、⑥キノンジアジド化合物、⑦ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤の例を以下に示す。

①オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムビレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム

40 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムビレンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、ト
50 リ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムベンゼンス

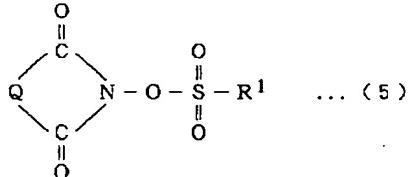
ルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム10-カソファースルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムオクタンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアントモネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムナフタレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カソファースルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムビレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カソファースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4,7-ジヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

②スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(5)

【0020】

【化5】



【0021】【式(5)において、Qはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R¹はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。】で表される化合物を挙げることができる。スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルス

ルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロベン

ゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0022】③ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(ポリ)トリクロロメチル-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

④スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、1,1-ビス(フェニルスルホニル)シクロブタン、1,1-ビス(フェニルスルホニル)シクロヘキサン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

⑤スルホン酸エステル化合物

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロール

トリスノナフルオロブタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾインオクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾインドデシルスルホネート等を挙げることができ、特にピロガロールメタンスルホン酸トリエステルが好ましい。

10 【0023】⑥キノンジアジド化合物

キノンジアジド化合物としては、例えば、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1,2-キノンジアジドスルホニル基を有する化合物等を挙げることができ、特に1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基を有する化合物が好ましい。キノンジアジド化合物の具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3'-メトキシ-2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ベンタヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ベニタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ベニタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4',5',6-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアリールケトンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン等のビス

[(ポリ)ヒドロキシフェニル]アルカンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類；4,4'-ジヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2,2',5,5'-テトラメチル-2",4,4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-2",4,4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',5,5'-テトラメチル-2,2',2"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2,2',5,5'-テトラメチル-4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒド

30 40 50

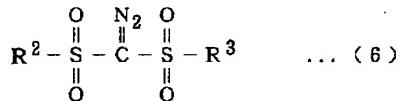
キシフェニル) - 1 - [4 - {1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} フェニル] エタン、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 3, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブタン等の(ボリ)ヒドロキシトリフェニルアルカンの1, 2 - キノンジアジドスルホン酸エステル類; 2, 4, 4 - トリメチル - 2', 4', 7 - トリフォビドロキシ - 2 - フェニルフラバン、2, 4, 4 - トリメチル - 2', 4', 5', 6', 7 - ベンタヒドロキシ - 2 - フェニルフラバン等の(ボリ)ヒドロキシフェニルフラバンの1, 2 - キノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

⑦ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(6)で表される化合物を挙げることができる。

【0024】

【化6】



【0025】(式(6)において、R²およびR³はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。前記酸発生剤のうち、特に①オニウム塩化合物、②スルホンイミド化合物、④スルホン化合物および⑦ジアゾメタン化合物が好ましく、就中、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カソファンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カソファンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、1, 1-ビス(フェニルスルホニル)シクロヘキサン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン等が好ましい。第1発明および第2発明において、酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0026】酸解離性基含有樹脂

第1発明(成分(C)(イ))において使用される酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂」という。)は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂、例えば後述する式(7)~(10)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。酸解離性基含有樹脂における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

【0027】前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、α-メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ビペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-ブロボキシカルボニルメチル基、イソブロボキシカルボニルメチル基、n-ブロトキシカルボニルメチル基、t-ブロトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-ブニルチオエチル基、1, 1-ジフェニルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-ブロボキシカルボニルエチル基、1-n-ブロトキシカルボニルエチル基、1-t-ブロトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。また、前記1-分岐アルキル基として

は、例えば、イソプロビル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロビル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

【0028】また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロビルジメチルシリル基、メチルジイソプロビルシリル基、トリイソプロビルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリー-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げができる。また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロビルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロビルゲルミル基、トリイソプロビルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリー-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げができる。前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ビバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、バルミトイール基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタル基、アジボイル基、ビペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロボイル基、アトロボイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げができる。さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロビル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオビラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロビラニル基、4-メトキシテトラヒドロビラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド基等を挙げができる。これらの酸解離性基のうち、t-ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシ

カルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオビラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

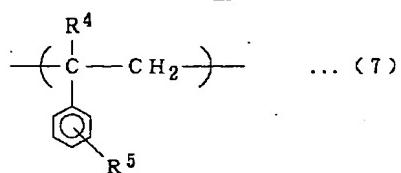
【0029】酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10～100%、さらに好ましくは15～100%である。また、酸解離性基含有樹脂のゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「M_w」という。）は、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また酸解離性基を有する1種以上の単量体の（共）重合、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分の（共）重縮合等によって製造することができる。第1発明における酸解離性基含有樹脂としては、特に、ポリ（ヒドロキシスチレン）中の水酸基の水素原子の一部を前記酸解離性基で置換した樹脂、ヒドロキシスチレンおよび／またはヒドロキ-α-メチルスチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体中の水酸基の水素原子および／またはカルボキシル基の水素原子の一部あるいは全部を前記酸解離性基で置換した樹脂等が好ましい。酸解離性基含有樹脂は、またアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で解離して、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するか、または該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を有するものであり、第1発明の成分（C）（口）におけるアルカリ溶解性制御剤の範疇に入るものである。第1発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0030】アルカリ可溶性樹脂

第1発明（成分（C）（口））および第2発明（成分（D））において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、下記式（7）～（9）で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式（10）で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げができる。

【0031】

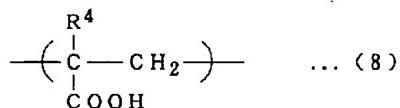
【化7】



【0032】〔式(7)において、R⁴は水素原子またはメチル基を示し、R⁵は-OH、-COOH、-R⁶COOH、-O R⁶COOHまたは-COR⁶COOH(但し、R⁶は-(CH₂)_gを示し、gは1～4の整数である。)を示す。〕

【0033】

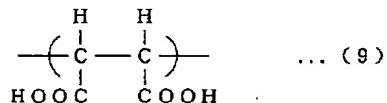
【化8】



【0034】〔式(8)において、R⁴は水素原子またはメチル基を示す。〕

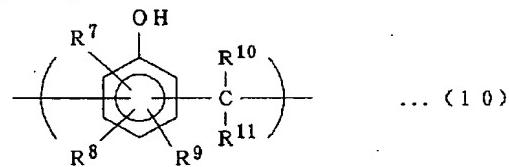
【0035】

【化9】



【0036】

【化10】



【0037】〔式(10)において、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹¹は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。〕

アルカリ可溶性樹脂が付加重合系樹脂の場合、前記式(7)～(9)で表される繰返し単位のみから構成されてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコニニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルビリジン、ビニル-ε-カプロラクタム、ビニルビロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する单量体の重合性二重結合部分が

開裂した単位を挙げることができる。前記付加重合系樹脂は、例えば、式(7)～(9)で表される繰返し単位に対応する单量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する单量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。これらの(共)重合は、单量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。

【0038】また、アルカリ可溶性樹脂が重縮合系樹脂の場合、前記式(10)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような重縮合系樹脂は、式(10)で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と、1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。前記フェノール類としては、例えば、o-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、ブロビルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。アルカリ可溶性樹脂中の式(7)～(10)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは20～100モル%である。アルカリ可溶性樹脂のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。アルカリ可溶性樹脂は、式(7)、(10)等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式(7)、(10)等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。第1発明および第2発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ(ヒドロキシスチレン)、ヒドロキシスチレンとヒドロキシ-α-メチルスチレンとの共重合体、ヒドロキシスチレン

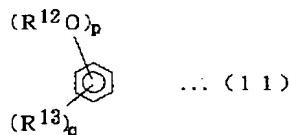
とスチレンとの共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。第1発明および第2発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0039] アルカリ溶解性制御剤

次に、第1発明(成分(B)(ロ))において使用されるアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基に酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基(以下、「酸解離性置換基」という。)を導入した化合物を挙げることができ。このような酸解離性置換基としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂について挙げた置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、1-分岐アルキル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(11)～(15)で表される化合物を挙げができる。

[0040]

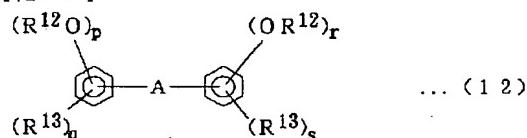
[化11]



[0041] [式(11)において、R¹²は置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基または環式酸解離性基からなる酸解離性基を示し、複数存在するR¹²は相互に同一でも異なってもよく、R¹³は炭素数1～4のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存在するR¹³は相互に同一でも異なってもよく、pは1以上の整数、qは0以上の整数で、p+q≤6である。]

[0042]

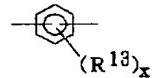
[化12]



[0043] [式(12)において、R¹²およびR¹³は式(11)と同義であり、Aは単結合、-S-、-O-、-C=O-、-COO-、-SO-、-SO₂-、-C(R¹⁴)(R¹⁵)- (但し、R¹⁴およびR¹⁵は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のアシル基、フェニル基またはナフチル基を示す。)または

[0044]

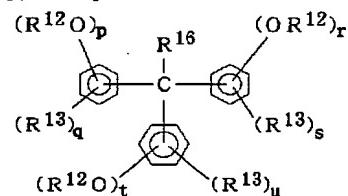
[化13]



[0045] (但し、R¹³は前記と同じであり、xは0～4の整数である。)を示し、p、q、rおよびsはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、p+r≥1である。]

[0046]

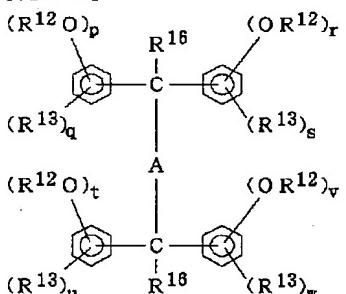
[化14]



[0047] [式(13)において、R¹²およびR¹³は式(11)と同義であり、R¹⁶は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、p、q、r、s、tおよびuはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、t+u≤5、p+r+t≥1である。]

[0048]

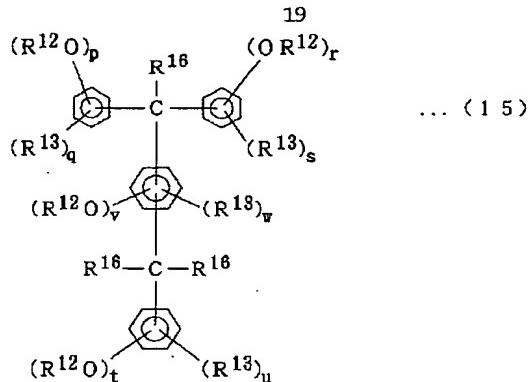
[化15]



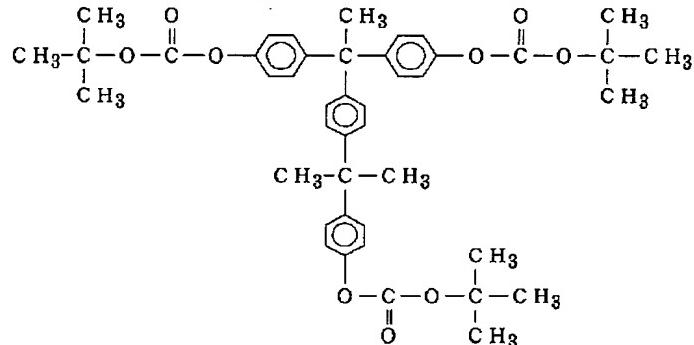
[0049] [式(14)において、R¹²およびR¹³は式(11)と同義であり、Aは式(12)と同義であり、R¹⁶は式(13)と同義であり、複数存在するR¹⁶は相互に同一でも異なってもよく、p、q、r、s、t、u、vおよびwはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、t+u≤5、v+w≤5、p+r+t+v≥1である。]

[0050]

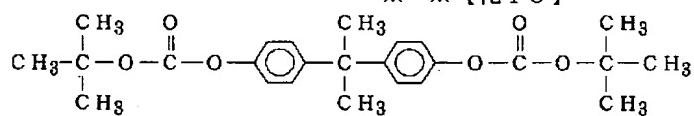
[化16]



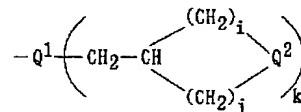
【0051】〔式(15)において、R¹²およびR¹³は*



【0053】



... (17)



【0054】第1発明において、アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物、高分子化合物（即ち、酸解離性基含有樹脂）それ各自について、単独または2種以上を混合して使用することができ、また、低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。

架橋剤

第2発明（成分（E））において使用される架橋剤は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物である。このような架橋剤としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基（以下、「架橋性置換基」という。）を有する化合物を挙げることができる。架橋剤における前記架橋性置換基としては、例えば、下記式（18）～（22）で表される基を挙げることができるもの。

【0055】

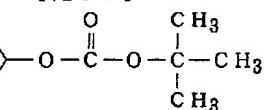
【化19】

*式(11)と同義であり、R¹⁶は式(13)と同義であり、複数存在するR¹⁶は相互に同一でも異なってもよく、p、q、r、s、t、u、vおよびwはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、t+u≤5、v+w≤4、p+r+t+v≥1である。）

また、高分子のアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができます。第1発明におけるアルカリ溶解性制御剤としては、特に、下記式(16)あるいは式(17)で表される化合物が好ましい。

【0052】

【化17】

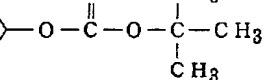


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

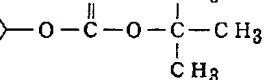


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

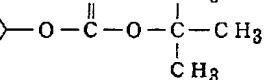


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

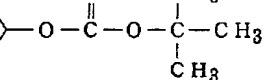


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

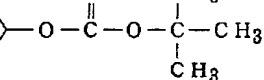


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

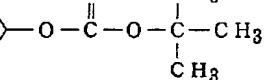


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

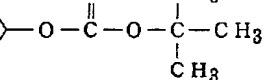


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

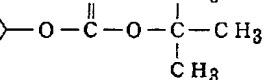


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

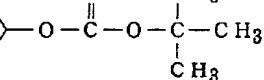


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

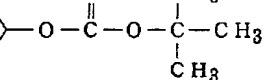


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

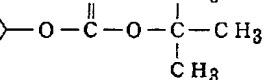


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

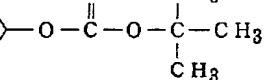


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

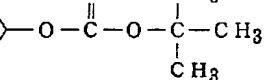


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

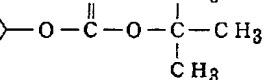


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

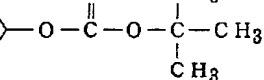


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

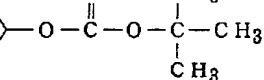


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

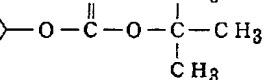


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

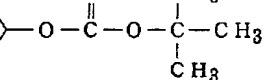


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

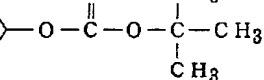


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

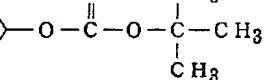


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

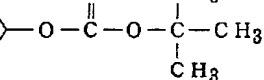


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

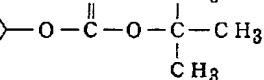


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

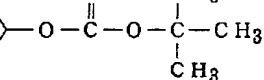


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

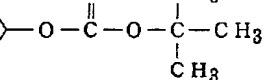


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

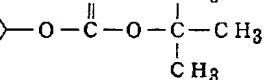


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

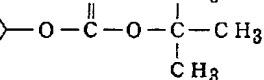


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

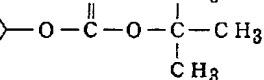


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

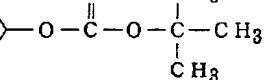


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

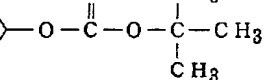


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

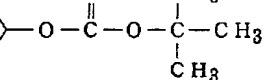


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

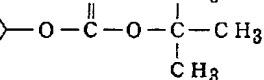


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

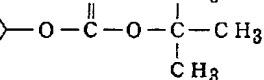


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

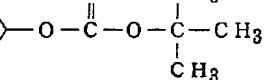


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

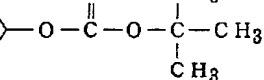


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

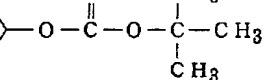


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

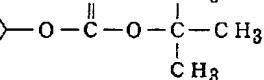


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

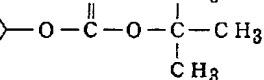


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

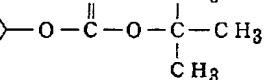


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

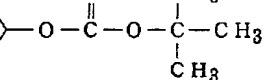


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

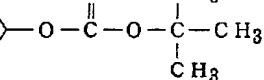


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

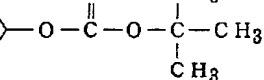


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

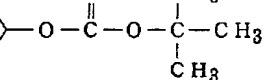


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

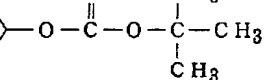


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

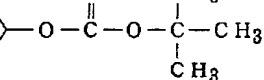


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

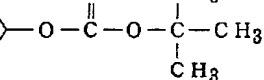


10

合物が好ましい。

【0052】

【化17】

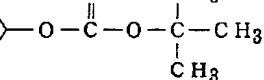


10

合物が好ましい。

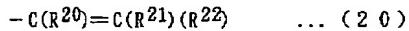
【0052】

【化17】



【0059】

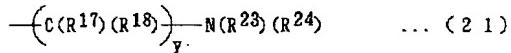
【化21】



【0060】〔式(20)において、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示す。〕

【0061】

【化22】



【0062】〔式(21)において、 R^{17} および R^{18} は式(19)と同義であり、 R^{23} および R^{24} は、相互に同一でも異なってもよく、炭素数1~5のアルキロール基を示し、 y は1以上の整数である。〕

【0063】

【化23】



【0064】〔式(22)において、 R^{17} および R^{18} は式(19)と同義であり、 R^2 は酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有し、3~8員環を形成する2価の有機基を示し、 y は1以上の整数である。〕

このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。前記架橋性置換基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エボキシ化合物、ビスフェノールF系エボキシ化合物、ビスフェノールS系エボキシ化合物、ノボラック樹脂系エボキシ化合物、レゾール樹脂系エボキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エボキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアニン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアニン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアニン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアニン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【0065】これらの架橋性置換基を有する化合物のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL 300、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 305(三井サイアナミッド製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL 1174(三井サイアナミッド製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX 290(三和ケミカル製)等の商品名で市販されている。架橋剤としては、さらに、前記アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、バターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。第2発明における架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、例えば、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。第2発明において、架橋剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0066】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じて変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。まず、第1発明において、可溶性フラーレン誘導体の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、可溶性フラーレン誘導体の配合量が0.001重量部未満では、レジストとしてのエッジラフネスの低減効果が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストとしての塗布性や感度が低下したり、バターン形状が損なわれる傾向がある。また、酸発生剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この

場合、酸発生剤の配合量が0.001重量部未満では、レジストとしての感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストとしての塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、アルカリ溶解性制御剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、5~150重量部、好ましくは5~100重量部、特に好ましくは5~50重量部である。この場合、アルカリ溶解性制御剤の配合量が5重量部未満では、レジストとしての残膜率の低下、パターンの膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方150重量部を超えると、レジストとしての膜面荒れや膜強度の低下を来しやすくなる傾向がある。

【0067】第1発明における各成分の配合割合をより具体的に示すと、好ましくは、〔1-1〕可溶性フラー
レン誘導体0.001~70重量部、酸発生剤0.00
1~70重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量
部、または〔1-2〕可溶性フラー
レン誘導体0.00
1~70重量部、酸発生剤0.001~70重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部およびアルカリ溶解性制
御剤5~150重量部であり、さらに好ましくは、〔1-
3〕可溶性フラー
レン誘導体0.01~50重量部、酸発生剤0.01~50重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-4〕可溶性フラー
レン誘導体0.01~50重量部、酸発生剤0.01~50重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部およびアルカリ溶解性制御剤5~100重量部であり、特に好ましくは、〔1-5〕可溶性フラー
レン誘導体0.1~20重量部、酸発生剤0.1~20重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-6〕可溶性フラー
レン誘導体0.1~20重量部、酸発生剤0.1~20重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部およびアルカリ溶解性制御剤5~50重量部である。

【0068】次に、第2発明において、可溶性フラー
レン誘導体の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量
部当たり、通常、0.001~70重量部、好ましくは
0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、可溶性フラー
レン誘導体の配合量が0.001重量部未満では、レジストとしてのエッジラフネスの低減効果が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストとしての塗布性や感度が低下したり、パターン形状が損なわれる傾向がある。また、酸発生剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、酸発生剤の配合量が0.00
1重量部未満では、レジストとしての感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストとしての塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、5~95重量

部、好ましくは15~85重量部、特に好ましくは20~75重量部である。この場合、架橋剤の配合量が5重量部未満では、レジストとしての残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

【0069】第2発明における各成分の配合割合をより具体的に示すと、好ましくは、〔2-1〕可溶性フラー
レン誘導体0.001~70重量部、酸発生剤0.00
1~70重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部およ
び架橋剤5~95重量部であり、さらに好ましくは、

〔2-2〕可溶性フラー
レン誘導体0.01~50重量部、酸発生剤0.01~50重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および架橋剤15~85重量部であり、特に好ましくは、〔2-3〕可溶性フラー
レン誘導体0.1~20重量部、酸発生剤0.1~20重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および架橋剤20~75重量部である。

【0070】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物お
よび第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、必要
に応じて、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種
添加剤を配合することができる。前記酸拡散制御剤は、
露光によって、酸発生剤から生成された酸のレジスト被
膜中の拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない
化学反応を抑制する目的で、樹脂組成物に配合される
成分である。かかる酸拡散制御剤を使用することによ
り、形成されるパターンの形状、特にパターン上層部に
おける底発生、マスク寸法に対する寸法忠実度等をさ
らに改良することができる。酸拡散制御剤としては、レ
ジストパターンの形成工程における露光後あるいは加熱処
理後においても塩基性を保持しうる窒素化合物が好ま
しい。このような窒素化合物の具体例としては、アンモニ
ア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-
プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-
ベンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-
ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、アニリ
ン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、
2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチル
アニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、
2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジア
ミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジア
ミン、ビロリドン、ビペリジン、イミダゾール、4-メチ
ルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾ
ール、ベンズイミダゾール、チアベンダゾール、ビリジ
ン、2-メチルビリジン、4-エチルビリジン、2-フェ
ニルビリジン、4-フェニルビリジン、1-メチル-
4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビ
リジン、2-ベンジルビリジン、ニコチン酸アミド、ジ
ベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4,4'-
ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェ

30

30

40

40

50

25

ニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。これらの酸拡散制御剤のうち、特に、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ベンチルアミン、トリ-n-ヘキシリルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ベンズイミダゾール、4-フェニルビリジン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ニコチン酸アミド等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、その種類、酸発生剤との組合せ等に応じて変わるが、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当り、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0071】また、前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業製)、ボリフロー(共栄社化学製)、エフトップ(トーケムプロダクト製)、メガファック(大日本インキ化学工業製)、フローラード(住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当り、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ビレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。これらの増感剤は、単独でまたは2種

10

20

30

40

50

26

以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当り、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0072】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば5~50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ビルピン酸エステル類、プロピオン酸エステル類等を挙げができる。このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルブロビオネット、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシブロビオネット、3-メトキ

シプロピオノ酸エチル、3-エトキシプロピオノ酸メチル、3-エトキシプロピオノ酸エチル等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、2-ヒドロキシプロピオノ酸エステル類、3-アルコキシプロピオノ酸エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテラセテート類等が好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0073】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上、あるいは予め前記基板表面に有機膜（例えば、下層反射防止膜等）を形成した基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理（以下、「PB」という。）を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線は、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）等の遠紫外線が好ましいが、酸発生剤の種類に応じて、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200°C、好ましくは50~150°Cである。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒド

ロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0074】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

溶解性

可溶性フラーレン誘導体を溶剤に対して10重量%溶解させようとしたときに、目視で完全に溶解したものと“可溶”、不溶分があるものを“難溶”とした。

感度

シリコンウェハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後ペークを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を解像度とした。

エッジラフネス

最適露光量で露光して形成された線幅0.20μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）における30ラインパターンのエッジラフネスを、走査型電子顕微鏡で観察して、図1に示すエッジラフネスの幅が0.02μm未満である場合を“良好”とし、この幅が0.02μm以上である場合を“不良”とした。図1で、（1）はライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の要部斜視図であり、（2）は該パターンの要部平面図（但し、ラインパターンの真上から10度傾けた位置での走査型電子顕微鏡像）である。

【0075】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

40 [I] ポジ型感放射線性樹脂組成物

フラーレン（誘導体）

A-1：前記式（1）のXがエトキシカルボニル基であるジ（エトキシカルボニル）メタノフラー

A-2：前記式（3）のYがアザカルボキシエチル基であるアザカルボキシエチルメタノフラー

A-3：前記式（3）のYがアザカルボキシ-t-ブチル基であるアザカルボキシ-t-ブチルメタノフラー

A-4：前記式（3）のYがアザメチレンカルボキシメチル基であるアザカルボキシメチルメタノフラー

A-5：前記式（3）のYがアザ-4-メトキシベンジル

基であるアザ-4-メトキシベンジルメタノフラー
レン
A-6: 前記式(3)のYがアザ-4-カルボキシフェニ
ル基である4-アザ安息香酸メタノフラー
レン

A-7: 前記式(4)のYがアザ-3, 6, 9-トリオキ
ソデカン基であるアザ-3, 6, 9-トリオキソデカン
フレロイド

A-8: 前記式(4)のYがアザメチレンルボキシメチ
ル基であるアザカルボキシメチルフレロイド

A-9: 前記式(4)のYがアザ-4-メトキシベンジル
基であるアザ-4-メトキシベンジルフレロイド

α -1: フラーレン(C₆₀とC₇₀との90/10(重量
比)混合物)

酸発生剤

B-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンス
ルホネート

B-2: N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビ
シクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカ
ルボキシミド

B-3: ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

B-4: 1, 1-ビス(フェニルスルホニル)シクロヘキ
サン

酸解離性基含有樹脂

C-1: ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸
基の水素原子の26%がt-ブロキカルボニル基で置
換された樹脂(Mw=9,000)

C-2: ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸
基の水素原子の20%がt-ブロキカルボニルメチル
基で置換された樹脂(Mw=25,000)

C-3: ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸
基の水素原子の32%が1-エトキセチル基で置換さ
れた樹脂(Mw=15,000)

C-4: ヒドロキシ- α -メチルスチレンとt-ブチルア
クリレートとの共重合体(共重合モル比=5:5、Mw
=12,000)

アルカリ可溶性樹脂

C-5: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=7,5
00)

アルカリ溶解性制御剤

c-1: 前記式(16)

c-2: 前記式(17)

その他の成分

酸拡散制御剤として、トリ-n-ブチルアミン(β -1)
を用い、溶剤として、2-ヒドロキシプロピオン酸エチ
ル(γ -1)、プロピレングリコールメチルエーテルアセ
テート(γ -2)を用いた。

[0076] [II] ネガ型感放射線性樹脂組成物

フラーレン(誘導体)

[I] ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同
様のものを用いた。

酸発生剤

[I] ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同
様のものを用いた。

アルカリ可溶性樹脂

D-1: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=7,5
00)

D-2: p-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体
(共重合モル比=8:2、Mw=4,000)

架橋剤

E-1: ジメトキシメチルウレア(商品名MX290、三
和ケミカル製)

E-2: テトラメトキシメチロールウリル(商品名CYM
EL1174、三井サイアナミッド製)

その他の成分

[I] ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた酸拡散制御
剤および溶剤と同様のものを用いた。

[0077]

【実施例】

実施例1~9、比較例1

表1に、可溶性フラーレン誘導体およびフラーレンにつ
いて、組成物溶液に用いた溶剤への溶解性を評価した結果
を示す。

[0078]

【表1】

表 1

	フラーレン (誘導体)	溶 剂	
		γ -1	γ -2
実施例1	A-1	可溶	可溶
実施例2	A-2	可溶	可溶
実施例3	A-3	可溶	可溶
実施例4	A-4	可溶	可溶
実施例5	A-5	可溶	可溶
実施例6	A-6	可溶	可溶
実施例7	A-7	可溶	可溶
実施例8	A-8	可溶	可溶
実施例9	A-9	可溶	可溶
比較例1	α -1	難溶	難溶

[0079] 実施例10~45

表2(ポジ型感放射線性樹脂組成物)および表3(ネガ
型感放射線性樹脂組成物)(但し、部は重量に基づ
く。)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔
径0.2μmのメンブレンフィルターでろ過して、組成

物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、表4および表5に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚0.6μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、(株)ニコン製K r Fエキシマレーザー照射装置(商品名NSR-2005 EX8A)を用い、波長248nmのエキシマレーザーを、マスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表4および表5に示す温度と時間にてP*

*EBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23°Cで60秒間現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成させた。各実施例の評価結果を、表4(ポジ型感放射線性樹脂組成物)および表5(ネガ型感放射線性樹脂組成物)に示す。

【0080】

【表2】

表2(ポジ型感放射線性樹脂組成物)

	可溶性フラーレン 誘導体 (部)	酸発生剤 (部)	酸解離性基含有樹脂、 アルカリ可溶性樹脂 または アルカリ溶解性樹脂 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例10	A-1 (10)	B-1 (4)	C-1 (100)	β-1 (1)	γ-1 (400)
実施例11	A-1 (10)	B-1 (4)	C-2 (100)	β-1 (1)	γ-1 (400)
実施例12	A-1 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例13	A-1 (10)	B-1 (4)	C-4 (50) +C-5 (50)	β-1 (1)	γ-1 (400)
実施例14	A-1 (10)	B-2 (4)	C-1 (100)	β-1 (1)	γ-1 (400)
実施例15	A-1 (10)	B-3 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例16	A-1 (10)	B-4 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例17	A-2 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例18	A-3 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例19	A-4 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例20	A-5 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例21	A-6 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例22	A-7 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例23	A-8 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例24	A-9 (10)	B-1 (4)	C-3 (100)	β-1 (1)	γ-2 (400)
実施例25	A-9 (10)	B-1 (4)	C-5 (70) +c-1 (30)	β-1 (1)	γ-1 (400)
実施例26	A-9 (10)	B-1 (4)	C-5 (70) +c-2 (30)	β-1 (1)	γ-1 (400)
実施例27	A-1 (5)	B-1 (4)	C-1 (100)	β-1 (1)	γ-1 (400)

【0081】

【表3】

表 3 (ネガ型感光放射線性樹脂組成物)

	可溶性フラー レン誘導体 (部)	酸発生剤 (部)	アルカリ可溶性 樹脂 (部)	架橋剤	酸拡散制 御剤 (部)	溶 剂 (部)
実施例28	A-1 (10)	B-1 (5)	D-1 (100)	E-1 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例29	A-1 (10)	B-1 (5)	D-2 (100)	E-1 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例30	A-1 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-1 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例31	A-1 (10)	B-1 (5)	D-1 (100)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例32	A-1 (10)	B-1 (5)	D-2 (100)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例33	A-1 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例34	A-1 (10)	B-2 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例35	A-2 (10)	B-2 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例36	A-3 (10)	B-2 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例37	A-1 (5)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例38	A-2 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例39	A-3 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例40	A-4 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例41	A-5 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例42	A-6 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例43	A-7 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例44	A-8 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)
実施例45	A-9 (10)	B-1 (5)	D-1 (30) +D-2 (70)	E-2 (7)	β -1 (1)	γ -1 (400)

【0082】

【表4】

表 4 (ポジ型感光放射線性樹脂組成物)

	P B (°C/秒)	P E B (°C/秒)	感 度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	エッジラフネス
実施例10	90/90	110/90	42	0.18	良好
実施例11	90/90	110/90	40	0.18	良好
実施例12	90/90	110/90	42	0.18	良好
実施例13	140/90	140/90	46	0.18	良好
実施例14	90/90	110/90	43	0.18	良好
実施例15	90/90	110/90	41	0.18	良好
実施例16	90/90	110/90	39	0.18	良好
実施例17	90/90	110/90	40	0.18	良好
実施例18	90/90	110/90	42	0.18	良好
実施例19	90/90	110/90	41	0.18	良好
実施例20	90/90	110/90	40	0.18	良好
実施例21	90/90	110/90	45	0.18	良好
実施例22	90/90	110/90	43	0.18	良好
実施例23	90/90	110/90	41	0.18	良好
実施例24	90/90	110/90	40	0.18	良好
実施例25	90/90	110/90	45	0.18	良好
実施例26	90/90	110/90	46	0.18	良好
実施例27	90/90	110/90	37	0.18	良好

【0083】

【表5】

表 5 (ネガ型感放射線性樹脂組成物)

	P B (°C/秒)	PEB (°C/秒)	感 度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	エッジラフネス
実施例28	90/90	110/90	35	0.18	良好
実施例29	90/90	110/90	40	0.18	良好
実施例30	90/90	110/90	37	0.18	良好
実施例31	90/90	110/90	38	0.18	良好
実施例32	90/90	110/90	41	0.18	良好
実施例33	90/90	110/90	39	0.18	良好
実施例34	90/90	110/90	43	0.18	良好
実施例35	90/90	110/90	45	0.18	良好
実施例36	90/90	110/90	45	0.18	良好
実施例37	90/90	110/90	43	0.18	良好
実施例38	90/90	110/90	42	0.18	良好
実施例39	90/90	110/90	44	0.18	良好
実施例40	90/90	110/90	45	0.18	良好
実施例41	90/90	110/90	43	0.18	良好
実施例42	90/90	110/90	41	0.18	良好
実施例43	90/90	110/90	42	0.18	良好
実施例44	90/90	110/90	44	0.18	良好
実施例45	90/90	110/90	46	0.18	良好

【0084】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、レジスト用溶剤に可溶なフラーレン誘導体を用いることにより、0.2 μm以下の微細パターンを形成する際に、特にエッジラフネスが少なく、かつ感度、解像度等にも優れている。しかも、当該各感放射線性樹脂組成物は、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種の放射線に対して適用すること

ができる。したがって、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、特に、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学增幅型レジストとして極めて有用である。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】エッジラフネスの評価方法を説明する図である。

【図1】

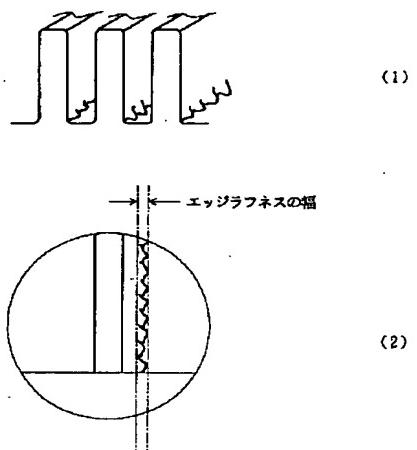


図1

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
H 01 L 21/027
// C 08 L 101/00

識別記号

F 1
C 08 L 101/00
H 01 L 21/30 502 R

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.